

Vom Mythos der Zahl – Anmerkungen zum Stand der Theoretischen Chemie

Ulrich Müller-Herold*

Was leistet die Quantenchemie für die Spektroskopie, was leistet sie für die praktische Chemie? Hat sie ihre Ziele erreicht? Ist sie ein Handwerk wie die Glasbläserei oder die Konditorkunst, welches nützlich ist, aber nicht mehr weiter entwickelt werden muss? Wie werden Vektor-Rechner die numerische Quantenchemie verändern, und welche Rolle werden «personal computer» künftig spielen? Was sind die grossen Probleme der theoretischen Chemie? Brauchen wir überhaupt eine theoretische Chemie? – Diese und ähnliche Fragen wurden am 20. Symposium für Theoretische Chemie in Emmetten/NW (23.–28. September 1984) in zwei Abendveranstaltungen am Runden Tisch diskutiert. Der Autor der folgenden Anmerkungen hat das Symposium organisiert und die erwähnten Fragen zur Diskussion gestellt. Auf Einladung der CHIMIA-Redaktion gibt er hier seinen persönlichen Kommentar zu einigen davon.

1. Einleitung

Zwei Male in diesem Jahrhundert hat der theoretische Fortschritt die praktische Chemie von Grund auf umgestaltet: Das erste Mal um 1950 mit dem Siegeszug der spektroskopischen Methoden in der chemischen Analytik und das zweite Mal um 1965 durch den Einzug quantenchemischer Rechnungen und Sprechweisen in die chemischen Laboratorien. Beide Entwicklungen dauern bis heute an.

Bis zu der «spektroskopischen Revolution» musste ein Chemiker, der die Konstitution von Naturstoffen aufklären wollte, die Geschichte der Naturstoffchemie kennen, er musste mit Abbaureaktionen an anderen Naturstoffen vertraut sein und überhaupt wissen, was andere Chemiker vor ihm gemacht haben. Seit der Einführung der optischen Spektroskopien (IR, UV, MW), der Spinspektroskopien (NMR, ESR) und vor allem seit der kombinierten Anwendung dieser Methoden kann eine Struktur in Tagen aufgeklärt werden, wo früher Jahre nötig waren, und die Kenntnis des aktuellsten Werkes über Instrumentalanalyse ersetzt das mühevollste Studium alter Arbeiten. Ein gewalti-

ger Fundus an chemischem Wissen war mit einem Schlag entwertet und damit, mehr oder weniger, überflüssig geworden.

Messtechnisch wurde die moderne Spektroskopie ermöglicht durch die Entwicklung der RADAR-Technik im Zweiten Weltkrieg, durch Fortschritte in der Elektronik und in neuerer Zeit durch die Verwendung von Rechnern bei der Steuerung spektroskopischer Experimente. Der chemische Erfolg der Spektroskopie aber ist ein Triumph für die Theorie. Es hat sich nämlich gezeigt, dass man die Spektren mit Hilfe der Quantenmechanik verstehen kann und zwar im wesentlichen ohne numerische Rechnung. (Gute Theorien können eben mehr als Zahlen produzieren.) Eine wichtige Voraussetzung war weiter, dass die Entwicklung von Faustregeln gelang, die so gut und so einfach sind, dass sie in vielen Fällen eine Deutung der Spektren ohne Kenntnis der Quantentheorie zulassen.

Die zweite, «quantenchemische Welle» wurde um 1965 durch ein Zusammenwirken mehrerer Faktoren ausgelöst. Ein wesentlicher Faktor war das Auftauchen der Computer der zweiten Generation, welche es ermöglichten, die Schrödinger-Gleichung für kleine Moleküle routinemässig numerisch zu lösen; die dazu notwendigen Approximationsverfahren waren in den fünfziger Jahren entwickelt worden.

Damit wurde ein spannendes Wettfeiern zwischen den ständig präziser werdenden Messungen der optischen Spektroskopien und den ständig genauer werdenden Rechnungen der numerischen Quantenchemie eingeleitet. Diese Konfrontation hält bis heute Numeriker und Spektroskopiker in Atem, ein Ende ist nicht abzusehen. Ein weiterer Faktor war das allmähliche Vordringen qualitativer MO-Konzepte in die Alltagsüberlegungen vieler Chemiker. Es begann in der anorganischen Komplexchemie, wo die Ligandenfeldtheorie zu einem neuen Verständnis von Übergangsmetall-Atomen in der Koordinationssphäre ihrer Liganden führte. In der organischen Chemie war es die Leichtigkeit, mit der das Hückel-Modell Schlüsse über das Verhalten planarer π -Elektronensysteme zulässt, die den ersten Anstoss gab. Erfolgreiche Lehrbücher wie Streitwiesers «Molecular Orbital Theory for Organic Chemists» (1961) oder «Das HMO-Modell und seine Anwendung» (1968) von Heilbronner und Bock trugen beträchtlich zur Popularisierung der MO-Konzepte bei. Den endgültigen Durchbruch brachte die Entdeckung der Woodward-Hoffmann-Regeln für konzertierte, pericyclische Reaktionen. Seither gehören MO-Diagramme, HOMO/LUMO-Argumente und stereoelektronische Überlegungen zum Standardrepertoire eines modernen Organikers.

Häufig, aber keineswegs immer, ist der theoretische Fortschritt in der Chemie zustande gekommen durch Querverbindungen zur Physik. Die ersten Querverbindungen waren das Gesetz von der Erhal-



Ulrich Müller-Herold: Geboren 1943 in Montabaur/Westerwald. 1962–68 Medizinstudium an den Universitäten Köln und Bonn; 1968 Medizinisches Staatsexamen, 1969 Promotion mit einer experimentell-pharmakologischen Arbeit über die Pharmakodynamik von Procain. 1968–72 Chemiestudium an der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich als Stipendiat der Stiftung Volkswagenwerk; 1973 Diplom-Chemiker ETH. 1973 Assistent, später Oberassistent am Laboratorium für Physikalische Chemie der ETH. Arbeiten über Quantenmechanik, chemische Kinetik und präbiotische Evolution. Seit 1981 Privatdozent für Theoretische Chemie. 1984 Veröffentlichung eines Lehrbuchs: «Elementare Quantenchemie», gemeinsam mit H. Primas. An der ETH Zürich hält er Vorlesungen über Physikalische Chemie für Biowissenschaftler.

* Korrespondenz: Privatdozent Dr. U. Müller-Herold
Laboratorium für Physikalische Chemie
Eidgenössische Technische Hochschule Zürich
ETH-Zentrum, CH-8092 Zürich

tung der Masse bei chemischen Umsetzungen [Lomonossow (1748); experimentelle Bestätigung durch Lomonossow (1756) und Lavoisier (1774)], die Volta'sche Säule (1800), die Faradayschen Gesetze (1833), die Ionentheorie [Arrhenius (1887)], die Entdeckung von Linien im Sonnenspektrum [Fraunhofer (1817)], die chemische Spektroskopie [Kirchhoff und Bunsen (1860)]. Die Entwicklung der Thermodynamik [Carnot (1824), Clausius (ab 1850), Gibbs (ab 1873), Planck (ab 1880)], der kinetischen Gastheorie [Daniel Bernoulli (1783), Clausius (1857), Maxwell (ab 1859), Boltzmann (ab 1866)], der statistischen Mechanik [Maxwell (1867), Boltzmann (1877), Gibbs (1902), Einstein (1905)] und der Theorie der linearen irreversiblen Prozesse [Onsager (1931)] ergab die erste theoretisch wohlfundierte Verknüpfung zwischen Physik und Chemie.

Aber auch unabhängig von der Physik kam es zu theoretischen Fortschritten. Ein gutes Beispiel dafür ist die Entwicklung der Stereochemie, wo seit der Lösung des Isomerenproblems durch Cayley und Sylvester um 1880 bis zu den Arbeiten von Ruch et al. (ab 1970) über die Chiralitätseigenschaften von Ligandenpartitionen an chiralen und achiralen Gerüsten chemisch interessante, theoretisch eigenständige Erkenntnisse gewonnen worden sind.

Die Sonderstellung der Quantentheorie in der gegenwärtigen theoretischen Chemie beruht zum einen darauf, dass sie eine grosse Zahl chemischer Erscheinungen zutreffend erklären konnte, vor welchen alle anderen Theorien versagt hatten. Dazu gehört die Existenz stabiler Moleküle sowie die Deutung der Molekülspektren. Noch wichtiger aber erscheint, dass bis heute kein einziger Fall bekannt ist, in dem die Quantentheorie im Widerspruch zu den experimentellen Tatsachen steht. Theorie und Experiment stimmen zum Teil mit phantastischer Genauigkeit überein. Scheinbare Diskrepanzen konnten bisher immer mit experimentellen Ungenauigkeiten oder mit unkontrollierten Approximationen bei der Auswertung der quantenmechanischen Gleichungen erklärt werden.

Die Querverbindungen zwischen der Chemie und der Quantentheorie sind vielfältig, die numerische Quantenchemie ist nur eine von ihnen. Dennoch ist sie jenes Gebiet der theoretischen Chemie, das heute mit Abstand am intensivsten bearbeitet wird. Eine Bestandsaufnahme der theoretischen Chemie wird am besten hier beginnen und feststellen, was die numerische Quantenchemie kann, was sie noch nicht kann, und was sie prinzipiell nicht können wird. Daraus ergibt sich dann ganz von selbst die Erörterung der tieferliegenden Fragen.

«Es gibt nichts praktischeres als eine gute Theorie.» (Albert Einstein)

2. Numerische Quantenchemie: Resultate

Das Programm der numerischen Quantenchemie besteht darin, die Schrödinger-Gleichung molekularer Systeme mit dem Computer numerisch zu lösen. Für jedes isolierte molekulare System gibt es einen zugehörigen Hamilton-Operator $\hat{H}$. Dieser enthält als Parameter die Ladungen, die Massen, die Spinmomente und die Anzahl der Elektronen und Atomkerne des Systems. Die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

bedeutet: Man finde eine Funktion Ψ , so dass $\hat{H}$, angewendet auf Ψ , gleich einer Zahl E multipliziert mit Ψ ist. Hat man ein derartiges Ψ gefunden, d.h. hat man die Schrödinger-Gleichung gelöst, so beschreibt Ψ einen stationären Zustand des Systems – das ist ein Zustand, in dem das System sich nicht ändert –, und E ist die Energie des Systems in diesem Zustand.

Kennt man die Zustandsfunktionen, so kann man alle Eigenschaften des isolierten Systems berechnen. Dazu gehören Ladungsdichten, Dipolmomente, Stabilitäten, nicht aber Reaktivitäten, Schmelz- und Siedepunkte, denn sie setzen das Vorhandensein anderer Moleküle in der unmittelbaren Umgebung voraus, haben also primär nichts mit isolierten molekularen Systemen zu tun.

Interessiert man sich für zeitabhängige Phänomene in isolierten molekularen Systemen, so diskutiert man die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} \Psi_t = \hat{H} \Psi_t$$

welche beschreibt, wie sich die Zustandsfunktion eines nicht-stationären Zustandes im Laufe der Zeit ändert.

Keine dieser Gleichungen kann geschlossen gelöst werden. Dies zwingt zu einer ganzen Hierarchie von Näherungen. Die erste und chemisch wichtigste ist die Born-Oppenheimer-Näherung, bei der die Atomkerne als fixiert betrachtet werden. Die Born-Oppenheimer-Näherung führt zu einem neuen Hamilton-Operator $\hat{H}_{BO}$ für die Beschreibung der Elektronen allein im elektrostatischen Feld der fixierten Kernladungen. Die Lösung der elektronischen Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H}_{BO}\Phi = E_{BO}\Phi$$

liefert die Zustandsfunktion Φ und die elektronische Energie E_{BO} von stationären elektronischen Zuständen bei gegebener Konfiguration der Kerne. Die elektronische Schrödinger-Gleichung ergibt die Struktur und geometrischen Details von Molekülen, Barrieren für innere Rotationen und Inversionen, Kraftkonstanten für Schwingungen, Übergangszustände von chemischen Reaktionen und spektroskopische Konstanten. Vor allem ermöglicht sie die Unterscheidung von isomeren,

konformeren und rotameren Molekülen mit derselben Summenformel.

Die elektronische Schrödinger-Gleichung kann ebenfalls nicht näherungsweise gelöst werden. Je nach der gewünschten Genauigkeit und nach der zur Verfügung stehenden Rechenzeit verwendet man verschiedene Approximationsverfahren (vgl. Tabelle 1). Bei den qualitativen Methoden wird nicht numerisch gerechnet, sondern qualitativ mit den Orbitalen des Wasserstoffatoms und ihren Hybridisierungen argumentiert. Bei den approximativen semiempirischen Methoden werden schwierige Integrale vernachlässigt oder durch Erfahrungswerte angenähert. Bei den sogenannten ab-initio-Methoden gehen nur die Parameter des Hamilton-Operators in die Rechnung ein, alle Integrale werden näherungsweise berechnet. Das Hartree-Fock-Verfahren liefert die energetisch beste MO-Beschreibung für ein Molekül. Reicht eine MO-Beschreibung energetisch nicht aus, d.h. spielt die Elektronenkorrelation eine Rolle, so ergibt die Methode der Konfigurationsüberlagerung (CI = configuration interaction) energetisch bessere Resultate. Von entscheidender Bedeutung für die Güte und die Länge einer Rechnung ist die Wahl der sogenannten Basis, das ist die Menge jener Funktionen, aus der man die gesuchte Funktion aufbaut. Je grösser die Basis, desto besser wird das Ergebnis, desto länger aber auch die Rechenzeit.

Tabelle 1. Quantenchemische Näherungsmethoden. Die Pfeile deuten die Richtung grösserer Genauigkeit und längerer Rechenzeiten an. Weitere Erläuterungen im Text.

	qualitativ	approximativ semiempirisch	ab initio
↓ →			
Molekülorbital (MO)-Methoden	Hybridisierungsregeln, Woodward-Hoffmann-Regeln, etc.	Hartree-Fock-Verfahren mit Integralnäherungen: MINDO, ZNDO	ab-initio-Hartree-Fock-Verfahren
Methoden mit Einschluss der Elektronenkorrelation	—	semiempirische CI-Verfahren	ab-initio-CI-Verfahren

Die ab-initio-Hartree-Fock-Methode spielt oft die Rolle eines Qualitätsmaßstabs der numerischen Quantenchemie, da man die übrigen Methoden danach einteilt, ob sie genauer oder weniger genau sind, oder ob sie mit einem geringeren bzw. grösseren numerischen Aufwand verbunden sind. Will man grössere Genauigkeiten, so kann man zu einer CI-Methode übergehen. Diese erfordern längere Rechenzeiten als das Hartree-Fock-Verfahren. Ist ein Molekül schon zu gross für eine gute Hartree-Fock-Rechnung oder möchte man Geld sparen bei der Rechnung, so vereinfacht man das Hartree-Fock-Verfahren und begnügt sich mit geringerer Genauigkeit. Das kann geschehen durch Verkleinerung der Basis

oder Verwendung semiempirischer Verfahren. Tabelle 2 vermittelt eine Vorstellung von den relativen Rechenzeiten anhand eines repräsentativen Beispiels ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$).

Tabelle 2. Relative Computer-Rechenzeit für eine Hartree-Fock-Rechnung an Ethanol. [a] Semiempirische Methoden. [b] Verschiedene Standard-Basen für ab-initio-Rechnungen. Vgl. [1].

Methode	Relative Rechenzeit
Extended Hückel [a]	1
CNDO, INDO, MINDO [a]	5
STO-3G [b]	150
4-31G [b]	1000
6-31G* [b]	6000

Für kleine Moleküle ist es heute möglich, ziemlich genaue CI-Rechnungen durchzuführen. Mitteltgrosse Moleküle wie das Benzol-Molekül kann man anhand des Hartree-Fock-Verfahrens gut behandeln, für eine CI-Rechnung sind sie zu gross. Für grosse Moleküle kann man das Hartree-Fock-Verfahren mit stark reduzierten Basissätzen verwenden oder semiempirische Methoden einsetzen.

Erfahrungsgemäss stimmen bei einer vollen ab-initio-Hartree-Fock-Rechnung die Bindungslängen bis auf 0.05 Å (bei einer typischen Bindungslänge von 1.5 Å), die Bindungswinkel bis auf 5° und die Diederwinkel bis auf 10° mit den experimentellen Werten überein. Bei einer CI-Rechnung verkleinert sich in vielen Fällen die Abweichung auf weniger als 0.03 Å für die Bindungslängen und auf weniger als 2° für die Bindungswinkel. Bei der Bestimmung der Kraftkonstanten für die Diskussion von Molekülschwingungen liefert eine Hartree-Fock-Rechnung oft ein weniger willkürliches Kraftfeld als selbst sehr umfangreiche Experimente, vor allem bezüglich der ausserdiagonalen Kraftkonstanten. Ausgezeichnete Ergebnisse bringt die Hartree-Fock-Methode für die Ladungsdichte, und auch für die Energiebarrieren intramolekularer Inversionen und Rotationen erhält man gute Übereinstimmung zwischen theoretischen und experimentellen Werten (vgl. Tabelle 3).

Tabelle 3. Energiebarrieren (Werte in kcal mol⁻¹) für die intramolekulare Rotation [1].

Molekül	ab-initio-Hartree-Fock	Experiment
H ₃ C-CH ₃	3.07	2.93
H ₃ C-CH ₂ CH ₃	3.48	3.57
H ₃ C=CH ₂	63.7	65.0
H ₃ C-OH	1.08	1.07
H ₃ C-NH ₂	2.02	1.98
H ₃ C-PH ₂	1.83	1.96
H ₃ C-CHO	1.09	1.16

Definitiv überfordert ist die Hartree-Fock-Methode bei der Berechnung genauer Born-Oppenheimer-Potentialflächen, wie man sie für die volle quantenmechanische Diskussion adiabatischer

chemischer Reaktionen benötigt. Auch für eine quantitative Bestimmung der Ionisierungsenergien und der elektronischen Anregungsenergien genügt Hartree-Fock-Genauigkeit nicht. Dazu sind umfangreiche CI-Rechnungen erforderlich, wie Tabelle 4 verdeutlicht.

Die Berechnung elektronisch angeregter Zustände ist aufwendiger als die Berechnung von Grundzuständen. Immerhin genügen schon nicht sonderlich aufwendige CI-Rechnungen den üblichen spektroskopischen Genauigkeitsforderungen. Sie liefern die Energie bis auf 0.2 eV (4–5 kcal mol⁻¹) und die Lebensdauer der angeregten Zustände bis auf einen Faktor 2 (wobei hier die experimentelle Situation nicht besser ist).

Tabelle 4. Erste Ionisierungsenergien (Wert in eV) aus dem Grundzustand des H₂O-Moleküls [(1a₁)² (2a₁)² (1b₂)² (3a₁)² (1b₁)²]. Die Ionisierung aus dem tiefstliegenden Rumpforbital a₁ benötigt eine wesentlich grössere Energie als bei den übrigen Orbitalen [1].

Orbital	H ₂ O ⁺ -Zustand	Hartree-Fock	CI	Experiment
1a ₁	² A ₁	559.5	539.6	539.7
2a ₁	² A ₁	36.7	32.25	32.19
1b ₂	² B ₂	19.50	18.73	18.55
3a ₁	² A ₁	15.50	14.54	14.73
1b ₁	² B ₁	13.86	12.34	12.61

Bei kleinen Molekülen ist die numerische Quantenchemie in einer echten Konkurrenzsituation zum spektroskopischen Präzisionsexperiment.

Das gilt in extremer Weise für sehr kleine Moleküle wie H₂, welche deshalb prädestiniert sind, um die empirische Richtigkeit der molekularen Quantenmechanik unter extremen Genauigkeitsanforderungen zu prüfen. In solchen Fällen kann man die Schrödinger-Gleichung praktisch näherungsfrei lösen und auch die höheren Korrekturen (adiabatische, relativistische, quantenelektrodynamische) einbeziehen. Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment hat hier die 6. Stelle erreicht. So gilt beispielsweise für die Dissoziationsenergie von H₂:

Experiment: *Stwalley* (1970)

36118.6 ± 0.5 cm⁻¹

Theorie: *Wolniewicz* (1983)

36110.01 ± 0.01 cm⁻¹

Die adiabatische Korrektur beträgt 4.947 cm⁻¹, die relativistische -0.526 cm⁻¹, die quantenelektrodynamische -0.22 ± 0.02 cm⁻¹. Die Rechnung ist in diesem Fall genauer als das Experiment. Für viele Anwendungen sind auch weniger genaue Daten praktisch nützlich und numerisch leicht zu erhalten, vor allem, wenn man die quantenchemischen Methoden mit statistischen Verfahren kombiniert. Besonders einfach, d.h. mit geringen Kosten, sind Reaktionsenthalpien zu berechnen. Sie können schon auf dem Hartree-

Fock-Niveau mit guter Genauigkeit erhalten werden, insbesondere für Gasphasenreaktionen (Tabelle 5).

Tabelle 5. Reaktionsenthalpien (Wert in kcal mol⁻¹) aus Hartree-Fock-Rechnungen mit «Double-Zeta»-Basissätzen und aus dem Experiment [1].

Reaktion	Hartree-Fock	Experiment
F ₂ + H ₂ → 2HF	-131.7	-133.9
H ₂ O ₂ + H ₂ → 2H ₂ O	-90.0	-86.0
C ₂ H ₆ + H ₂ → 2CH ₄	-24.9	-18.1
F ₂ + 2CH ₄ → 2HF + C ₂ H ₆	-106.8	-115.8
H ₂ C=CH ₂ + H ₂ → C ₂ H ₆	-41.6	-39.1
CO + CH ₄ → 2H ₂ C=O	+49.0	+61.4
C ₆ H ₆ → 3HC≡CH	+156.2	+152.1
CO + 2CH ₄ → H ₂ CO + C ₂ H ₆	+13.5	+11.7

Es sind vor allem diese Aspekte der numerischen Quantenchemie, von denen man sich in Zukunft noch viel erhofft. Experimentell schwer zugängliche Daten kann die numerische Quantenchemie schon heute nicht selten billiger, schneller und auch genauer liefern als das Experiment. Hier liegt noch ein grosses Entwicklungspotential, welches auch wirtschaftlich interessante Perspektiven eröffnet.

Ausblicke ganz neuer Art ergeben sich durch die Entwicklung der Computer-Graphik. Da die Gerüststruktur und die Ladungsdichte eines Moleküls schon bei bescheidenen semiempirischen Rechnungen gut herauskommt, können auch von sehr grossen Molekülen mit dem Rechner Bilder, Schnitte, Ausschnitte und Vergrösserungen erzeugt werden. So ist es etwa möglich, Bilder aktiver Zentren in Enzymen und Rezeptoren zu berechnen. Auf diese Weise werden die Resultate der numerischen Quantenchemie auch für Nichtfachleute wieder anschaulich.

3. Wo Licht ist, ...

Nach Ansicht vieler Fachleute hat die numerische Quantenchemie wesentlich mehr erreicht, als selbst Optimisten vor zwanzig Jahren für möglich gehalten haben. Im Laufe dieser Entwicklung sind allerdings gewisse Grenzen sichtbar geworden, von denen man bis jetzt noch nicht weiss, ob sie endgültig oder nur vorläufig sind.

Erste Schwierigkeit: Das n⁴-Problem.

Für manche Fragestellungen wäre es wünschenswert, ab-initio-Hartree-Fock-Rechnungen auch für mittlere und grosse Moleküle auszuführen. Für grössere Systeme braucht man eine entsprechend grössere Zahl Basisfunktionen, etwa $n = K \cdot N$, wobei K die Zahl der Atomkerne und N die Zahl der Elektronen ist (und zwar aller Elektronen, nicht nur der «Valenzelektronen»). Bei einer Basis von n Funktionen sind in einer ab-initio-Rechnung grössenordnungsmässig n⁴ Integrale zu berechnen. Bei n = 100 – das ist schon erreicht bei Clustern aus wenigen Übergangsmetallatomen – hat man also 100 Millionen Integrale zu berechnen. Die

Behandlung dieser enormen Zahl von Integralen ist in der Tat das Haupthindernis für die Berechnung grösserer Moleküle, da dann die Basen rasch grösser werden und die Zahl der Integrale ins Astronomische wächst. Hier liegt auch der Grund für die Popularität der approximativen semiempirischen Verfahren: Bei ihnen hat man es statt mit einer n^4 -Abhängigkeit nur mit einer n^2 -Abhängigkeit zu tun. Damit gelangt man zu grösseren Molekülen, zahlt aber mit den Risiken einer schlecht kontrollierten Näherung.

Zweite Schwierigkeit: Relativistische Effekte. Ungefähr von der Mitte des Periodensystems der Elemente an bewegen sich die inneren Elektronen, klassisch betrachtet, so schnell, dass relativistische Effekte (z. B. Massenkorekturen) für die Elektronen wichtig werden. Die Formulierung einer vollblütig-relativistischen, elektronischen Schrödinger-Gleichung ist ein Traum, von dessen Erfüllung man noch ein gutes Stück entfernt ist. Genaue Rechnungen sind daher nur im oberen Teil des Periodensystems möglich. Zumindest auf dem Hartree-Fock-Niveau hat es aber Fortschritte gegeben, und das Interesse an relativistischen Rechnungen ist in jüngster Zeit stark angestiegen.

Dritte Schwierigkeit: Fehlergrenzen. Bei Präzisionsrechnungen auf CI-Niveau wären die Spektroskopiker daran interessiert, neben den Zahlen auch obere und untere Schranken für den Fehler zu erhalten. Die ab-initio-Verfahren liefern von sich aus (wegen des sogenannten Variationsprinzips) immer eine untere Schranke für die Energie, aber ohne obere Schranke sind diese Schranken praktisch von geringem Wert, da es ja meistens um Energiedifferenzen geht. Die theoretischen Bemühungen auf diesem Gebiet wurden Mitte der siebziger Jahre weitgehend eingestellt, nachdem sich gezeigt hatte, dass für die Berechnung der Schranken viel mehr Rechenzeit benötigt wurde als für die Berechnung der Energien selbst.

Vierte Schwierigkeit: Elektronenkorrelation. Das heute übliche Verfahren zur Behandlung der Elektronenkorrelation ist die CI-Methode. Während man bei der Hartree-Fock-Methode eine Elektronenkonfiguration verwendet – das ist eine Zustandsfunktion, die pro Elektron genau ein Molekülorbital enthält –, konstruiert man bei der CI-Methode Zustandsfunktionen aus vielen solcher Konfigurationen (daher der Name «Konfigurationsüberlagerung»). Das CI-Verfahren konvergiert enorm langsam, d. h. man braucht sehr viele Konfigurationen, bis die Ergebnisse energetisch gut werden. Viele Fachleute haben ein ungutes Gefühl, wenn man für eine Genauigkeit von 0.1 eV (2 kcal mol⁻¹) eine Zustandsfunktion aus 1 Million (!) Konfigurationen benötigt, ohne dass diese Funktion dann in jeder (also auch nicht-energetischer) Hinsicht allen Anforderungen genügt. Hier

scheint der richtige Weg noch nicht gefunden zu sein, irgendwie sollte das einfacher gehen.

Dies alles sind Probleme *innerhalb* der numerischen Quantenchemie. Auf einer ganz anderen Ebene liegen Fragen der Wechselwirkung zwischen der Quantenchemie und den experimentellen Disziplinen. Was die Spektroskopie betrifft, so ist hier die Beziehung zum Experiment hervorragend, die numerische Quantenchemie wird von manchen Spektroskopikern ganz ungeniert als «Hilfswissenschaft» bezeichnet. Für die praktische Chemie kann man so etwas, leider, nicht behaupten.

Den Spektroskopiker beschäftigen vor allem Übergänge zwischen verschiedenen Zuständen *eines Moleküls*. Ist dieses Molekül hinreichend isoliert, so kann man sofort einen Hamilton-Operator finden und die zugehörige Schrödinger-Gleichung in einer geeigneten Näherung numerisch lösen. Hier ist die numerische Quantenchemie in ihrem Element. Den Chemiker in der Praxis dagegen interessieren in der Regel nicht einzelne Moleküle, sondern *Klassen von Molekülen* in ihren Grundzuständen. Nun haben chemisch verwandte Moleküle in der Regel eine verschiedene Anzahl von Kernen und Elektronen, damit verschiedene Hamilton-Operatoren und deshalb keine unmittelbar vergleichbaren Zustandsfunktionen: Die numerische Quantenchemie kann zwar sagen, welches die Zustände eines Propanon-, Butanon- oder Benzophenon-Moleküls sind, aber was ein «Keton» ist, ist in diesem Rahmen keine wohldefinierte Frage. An diesem Beispiel kann man sich verdeutlichen, dass die numerische Quantenchemie zwar ein richtiges Rechenschema ist, dass sie aber nicht zu Antworten auf typische Fragen des Chemikers führt.

Die numerische Quantenchemie versagt prinzipiell bei allen Problemen, die nicht in natürlicher Weise auf die Lösung einer molekularen Schrödinger-Gleichung zurückgeführt werden können.

In diesem Dilemma hat man nach Auswegen gesucht. Im Rahmen der MO-Näherungen haben sich «lokalisierte» Orbitale als nützlich für die Diskussion chemisch ähnlicher Moleküle erwiesen. Einen ganz anderen Weg schlugen die Begründer der semiempirisch orientierten Modelltheorien (Hückel-Theorie, Resonanztheorie, Ligandenfeldtheorie) ein, indem sie versuchten, den Orbital- und Hamilton-Operator-Formalismus von Einzelmolekülen auf ganze Molekülklassen zu übertragen, wobei sie sich vollständig im klaren darüber waren, dass sie damit den Rahmen einer physikalisch begründeten Quantenmechanik verliessen^[2]. Die Hückel-Theorie der aromatischen Verbindungen

ist nicht etwa eine Theorie des Benzolmoleküls, sondern eine Theorie aller Moleküle, die ein planares cyclisches π -Elektronensystem von $(4n + 2)$ Elektronen besitzen. Dadurch, dass Hückel einen Hamilton-Operator für eine Teilstruktur innerhalb eines Moleküls *erfunden* hat, hat er eine Beschreibung gefunden für die Klasse aller Moleküle, die diese Struktur als Teil enthalten.

Die qualitativen MO-Konzepte sind ein Versuch genialer Leute wie Linus Pauling, Erich Hückel oder Hermann Hartmann, Modelltheorien für Molekülklassen im Rahmen der Quantentheorie zu erraten. Die qualitativen MO-Konzepte haben die praktische Chemie in vielfacher Weise befruchtet, auch dort oder vielleicht gerade dort, wo sie nicht funktionierten. Vom Standpunkt der Quantentheorie aber erscheint dieser Erfolg überaus rätselhaft. Bis heute kann niemand theoretisch begründen, warum das HMO-Modell so erfolgreich ist, und noch weniger, warum um alles in der Welt in einer pericyclischen Reaktion die Orbitalsymmetrie erhalten bleiben soll (oder auch nicht). Demgegenüber ist der unmittelbare Einfluss der numerischen Quantenchemie auf die praktische Chemie bis jetzt eher bescheiden geblieben. Grob skizziert bietet sich die wenig erfreuliche Situation:

	Quantentheoretischer Status	Bedeutung für die praktische Chemie
Numerische Quantenchemie	klar	eher gering
Qualitative MO-Konzepte	unklar	beträchtlich

Trotzdem haben findige Chemiker die numerische Quantenchemie immer wieder auf originelle Weise zu nutzen gewusst. So hat sich vielfach gelohnt, durch quantenchemische Rechnung zu prüfen, ob ein hypothetisches Molekül stabil sein könnte, und es gegebenenfalls zu synthetisieren. Auf diese Weise ist eine Reihe ungewöhnlicher Moleküle als Ausnahme von den üblichen Bindungsregeln gefunden worden, z. B. Verbindungen mit tetragonal-planar koordiniertem Kohlenstoffatom (Fig. 1).

Ein gewisses Unbehagen an der numerischen Quantenchemie, so wie sie heute praktiziert wird, findet in den folgenden Meinungen seinen Ausdruck:

- Sie sei zu wenig «theoriebildend»^[3], d. h. sie produziere zwar Zahlen, aber zu wenige Einsichten, sie konzentriere sich ausschliesslich auf Einzelsysteme und schaffe zu wenige Verbindungen zwischen ihnen.
- Sie sei trotz aller Verfeinerungen der numerischen Techniken im Grunde eine alte Theorie aus der Anfangszeit der Quantenmechanik, welche die neuere Entwicklung der Quantenmechanik

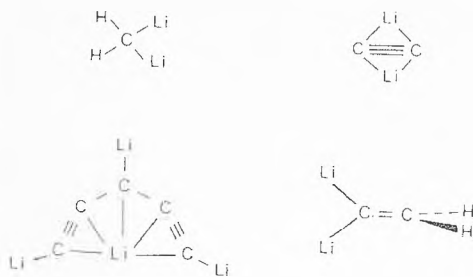


Fig. 1. Einige von der numerischen Quantenchemie entdeckte Lithiumverbindungen. Die Substitution von Wasserstoff durch Lithium führt fast immer zu grundlegenden Änderungen in der Gestalt der Moleküle und in der elektronischen Struktur, Triplett-Grundzustände und Verletzungen der Oktettregel sind üblich. Die Verbindungen links sind planar [nach P. von R. Schleyer, *Pure Appl. Chem.* 50 (1984) 151].

nur unvollkommen reflektiert^[4].

- Es werde zuviel und bisweilen zu unbedacht gerechnet. Die Quantenchemiker seien ein Opfer der Computerbegeisterung unserer Zeit und könnten sich das alles nur leisten, weil die Rechenzeit an vielen Orten eben nicht verrechnet werde.

Alle diese Kritikpunkte betreffen Fragen des Masses. Grundsätzlich in Frage gestellt wird die numerische Quantenchemie heute von niemandem.

«Es ist eine Hauptaufgabe theoretischer Forschung, jenen Gesichtspunkt zu finden, von dem eine Sache am einfachsten erscheint.» (Josiah Willard Gibbs)

4. Grosse, offene Fragen

Die Perspektiven eines Faches zeigen sich an seinen grossen, ungelösten Problemen. Die bedeutenden, heute offenen Fragen der Theoretischen Chemie sind bei dem Versuch entstanden, die Gesamtheit der chemischen Erscheinungen aus der Quantentheorie zu erklären. Dieser Versuch ist erst teilweise geglückt. Die Gründe dafür liegen nicht in der ungenügenden Leistungsfähigkeit unserer Computer, sondern darin, dass wir noch nicht gelernt haben, die richtigen Fragen zu stellen.

Man kann sich den tieferen Problemen der theoretischen Chemie aus dem Blickwinkel des Naturwissenschaftlers, des Philosophen oder des Ingenieurs nähern und fragen:

- Was wollen wir erklären (im Sinne des Naturwissenschaftlers)?
- Was wollen wir verstehen (im Sinne des Philosophen)?
- Was wollen wir beherrschen (im Sinne des Ingenieurs)?

Wir möchten uns hier auf Aspekte des Naturwissenschaftlers beschränken, einerseits weil Aspekte des Ingenieurs bei der Betrachtung der numerischen Quantenchemie bereits zum Zuge gekommen sind, und andererseits weil die philosophischen Aspekte eher ein Problem der Quantentheorie selbst sind^[5]. Die zehn folgenden Fragen bilden eine sehr persönliche Auswahl. Andere würden wohl anders wählen. Es geht aber weniger um eine möglichst vollständige Aufzählung als darum, die Notwendigkeit grundsätzlich neuer Ansätze zu demonstrieren. Hier stellt sich eine Hauptaufgabe der theoretischen Chemie. Nur wenn es gelingt, bewährte Theorien schöpferisch zu verallgemeinern, alte, vergessene Ansätze neu zu sehen und völlig andere Ideen aus anderen Bereichen zu integrieren, bieten sich Möglichkeiten, wirklich vorwärts zu kommen und nicht nur das Standardrepertoire zu Tode zu reiten.

1. Frage: Was ist die Natur der chemischen Bindung?

Die numerische Quantenchemie ist geeignet, Bindungsenergien, Bindungslängen und Bindungswinkel zu berechnen. Wir können aber aus quantenmechanischer Sicht bis heute keine stichhaltige Erklärung geben für das, was der traditionelle Chemiker unter Begriffen wie «Bindung» und «Valenz» versteht.

Dennoch haben wir aus der Quantenchemie vieles gelernt, was für jede Diskussion des Bindungsphänomens wichtig ist. So haben wir am Beispiel von H_2^+ gelernt, dass die chemische Bindung ihrem Wesen nach nichts mit Elektronenpaaren oder mit dem Elektronenspin zu tun hat. Wir haben weiter gelernt, dass die Bindungsenergie immer klein ist im Vergleich mit direkt berechenbaren Einzelbeiträgen der positiven kinetischen Energie der Elektronen, der positiven Energie der Wechselwirkung zwischen den Elektronen und der negativen Energie der Wechselwirkung zwischen Elektronen und Kernen. Es ist daher nicht verwunderlich, dass es keine brauchbaren Faustregeln für die Voraussage der Stabilität von molekularen Systemen gibt. Man erinnere sich an die unter Laboratoriumsbedingungen stabilen Edelgasverbindungen wie XeF_4 , an die Tatsache, dass Ne_2 im Grundzustand als van-der-Waals-Molekül existiert (Kernabstand um 3.5 Å, Dissoziationsenergie um 45 cm⁻¹) und dass He_2 als stabiles Molekül in einem elektronisch angeregten Zustand existiert. Das energetische Wechselspiel zwischen den einzelnen Energiebeiträgen ist viel zu delikat, als dass es durch irgendeines der gängigen Bindungsmodelle erfasst werden könnte. Natürlich ergibt eine korrekte quantenchemische ab-initio-Rechnung immer das richtige Resultat.

2. Frage: Warum sind die MO-Theorien in der Chemie so erfolgreich?

Der Erfolg der qualitativen MO-Kon-

zepte und des Hartree-Fock-Verfahrens beruht auf der Möglichkeit, den elektronischen Zustand eines Moleküls mit gerader Elektronenzahl in brauchbarer Näherung durch eine Konfiguration zu beschreiben, und dies wiederum auf der Beobachtung, dass in Molekülen die Korrelationsenergie der Elektronen gewöhnlich klein ist. Die Gründe für diese Tatsache sind unbekannt, die Tatsache selbst ist keinesfalls universell: Wir kennen Elektronenzustände in Festkörpern, die sich prinzipiell durch eine MO-Näherung nicht beschreiben lassen (Supraleitung). – Auch die besondere Rolle der «lokalisierten Orbitale» in der Forschungsarbeit der praktisch tätigen Chemiker gibt noch zu vielen Fragen Anlass.

3. Frage: Wie beschreibt man Moleküle in kondensierter Phase?

Die Erfolge der Quantenchemie sollten uns nicht vergessen lassen, dass die numerische Quantenchemie eine Theorie von Einzelmolekülen ist, sich also bestenfalls auf chemisch reine Substanzen in idealer Gasphase bezieht. Eine Erweiterung der Theorie auf kondensierte Phasen ist sowohl begrifflich als auch mathematisch teuflisch schwierig. Wenn wir ehrlich sind, müssen wir zugeben, dass wir darüber betrüblich wenig wissen.

4. Frage: Wie findet man die «chemischen Observablen» der Quantentheorie?

Nach den Regeln der Quantenmechanik entspricht jeder messbaren Grösse eine quantenmechanische Observable. So gibt es Observable für Ort, Impuls, Drehimpuls, Spin, Energie, Dipolmoment etc. Viel schwieriger verhält es sich bei Grössen wie der Temperatur oder dem chemischen Potential. Erst in den letzten Jahren hat man gelernt, wie diese Observablen erhalten werden könnten. Völlig ungelöst ist hingegen das Problem der Konstruktion von speziell chemischen Observablen, beispielsweise für Aromatizität und Antiaromatizität oder für die Charakterisierung ganzer Stoffklassen. Solange diese Observablen nicht gefunden sind, ist das Programm einer Erklärung der Chemie durch die Quantentheorie nicht verwirklicht.

5. Frage: Wie beschreibt man «offene» Systeme?

Die Standardversionen der Quantentheorie beschränken sich auf die Behandlung isolierter Systeme mit endlich vielen Freiheitsgraden. In der Natur gibt es solche Systeme nicht: Jedes quantenmechanische System ist energetisch mit seiner Umgebung verknüpft.

Molekulare Systeme bestehen aus elektrisch geladenen Teilchen, die immer an das elektromagnetische Strahlungsfeld gekoppelt sind. Das Strahlungsfeld erstreckt sich prinzipiell auf das gesamte Universum, und alle molekularen Systeme befinden sich mit ihm in Wechselwirkung.

Diese Wechselwirkung ist zwar nicht besonders stark, führt aber zu qualitativ neuen Erscheinungen. Unter diesen ist für den Chemiker die endliche Lebensdauer angeregter Zustände das wichtigste neue Phänomen. Die angeregten Eigenzustände molekularer Hamilton-Operatoren zerfallen in Gegenwart des elektromagnetischen Strahlungsfeldes spontan unter Aussendung elektromagnetischer Strahlung in energetisch tieferliegende Zustände. Der einzige bezüglich spontaner Emission stabile Zustand eines molekularen Systems ist sein Grundzustand.

Wesentlich stärker kann sich der thermische Einfluss einer materiellen Umgebung auf molekulare Systeme auswirken. In diesem Fall können die Systeme nicht mehr durch eine Zustandsfunktion beschrieben werden, und es gibt für sie auch keinen wohldefinierten Hamilton-Operator mehr. In jüngster Zeit ist es gelungen, derartige Systeme mit der Theorie «dynamischer Halbgruppen» quantentheoretisch zu beschreiben^[6]. Die dynamischen Halbgruppen sind eine Verallgemeinerung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung für offene Systeme, sie sind eine *schöpferische Weiterentwicklung* der Dynamik abgeschlossener Systeme. Im Gegensatz zur zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung können sie irreversible, dissipative Prozesse beschreiben, welche einem Gleichgewicht zustreben, während die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung eher mit den Vorgängen in einer Uhr in Verbindung zu bringen ist, wo alles auf ewig oszilliert und nichts relaxiert (Fig. 2).

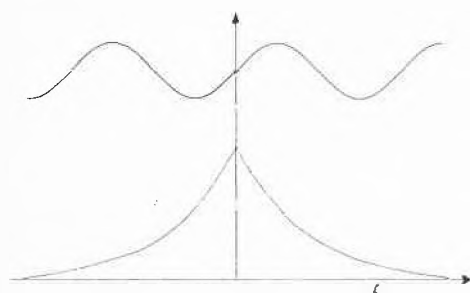


Fig. 2. Schematische Darstellung des unitär oszillierenden Charakters der Hamiltonschen Zeitevolution isolierter Systeme und des dissipativ abklingenden Charakters der Halbgruppenzeitevolution offener Quantensysteme.

6. Frage: Wie funktioniert ein Enzym?

Die Frage ist verwandt mit Frage 4. Enzyme agieren selektiv, sie verwerfen gewisse Moleküle und akzeptieren andere. Wäre die Funktionsweise von Enzymen bekannt, so könnte man wahrscheinlich auch molekulare Klassifikationsobservablen konstruieren.

7. Frage: Wie ist die Materie am Nullpunkt der absoluten Temperatur beschaffen?

(fest? ferromagnetisch? supraleitend?)

8. Frage: Wie viele Aggregatzustände der Materie gibt es?

Die erste Antwort ist meistens: drei oder vier. Im einzelnen wären das der feste, der flüssige und der gasförmige Zustand sowie der Plasmazustand. Aber was ist ein flüssiger Kristall, ein Glas, ein unter dem Einfluss von Druck oder Zug sich verformender Kunststoff? Wir wissen nicht einmal, ob die Frage 8 eigentlich dumm ist oder nicht.

9. Frage: Wie ist eine Flüssigkeit theoretisch zu charakterisieren?

Auch hier ist zweifelhaft, ob die Frage überhaupt einen Sinn hat. Vom praktischen Standpunkt scheint die Sache klar: Eine Flüssigkeit hat wie der Festkörper, aber im Gegensatz zum Gas, ein gleichbleibendes Volumen, und sie passt sich wie ein Gas, aber im Gegensatz zum Festkörper, jeder äusseren Form an. Leider ist das keine theoretische Charakterisierung, und leider stimmt sie auch nicht, wenn man ganz genau hinsieht. Die Versuche, eine Flüssigkeit *molekular* zu charakterisieren, sind von folgender Art: In einer Flüssigkeit und in einem Festkörper sind die Moleküle im Gegensatz zu einem Gas dicht gepackt. Im gasförmigen und im flüssigen Zustand sind die Moleküle beweglich, nicht aber im festen Zustand. Das jedoch wird niemanden überzeugen, der durch Festkörper-NMR-Spektroskopie einmal beobachtet hat, wie gross die Beweglichkeit dort sein kann. Und wenn man die Gläser zu den Flüssigkeiten zählt, dann ist auch nicht mehr von vorneherein einsichtig, wieso Moleküle in einer Flüssigkeit in jedem Falle hochbeweglich sein müssen. Auch der theoretisch interessante Versuch, den flüssigen Zustand durch Korrelationsfunktionen zu charakterisieren, ist zumindest vorläufig aufgrund des Arguments eingestellt worden, eine solche Charakterisierung gelte dann an einem kritischen Punkt auch für den gasförmigen Zustand und sei deshalb *nicht* charakterisierend.

10. Frage: Was ist der genaue Zusammenhang zwischen Molekülen und chemisch reinen Stoffen?

(Preisfrage: Was genau hat flüssiges Wasser mit dem Einzelmolekül H_2O zu tun?)

Dass wir diese und andere Fragen nicht oder nur unvollständig beantworten können, deutet darauf hin, dass wir den Gesichtspunkt noch nicht gefunden haben, von dem sie wieder einfach erscheinen. Als Beispiel wollen wir die Frage nach der molekularen Beschaffenheit flüssigen Wassers etwas näher betrachten. Der übliche, molekulare Standpunkt lässt sich so zusammenfassen: «In order to interpret

the properties of steam, ice, and water we must understand the water molecule»^[7]. Dieser Ansatz ist aber steckengeblieben, und zwar auf der experimentellen Seite: «In spite of the convincing nature of the general qualitative picture and the extensive range of physico-chemical measurements which have been made on water, ..., it remains unfortunately true that no satisfactory detailed molecular picture has yet emerged. The present situation is too confused to be briefly summarized»^[8], ebenso wie auf der theoretischen Seite: «Calculations based on a brute force approach have not contributed anything of outstanding significance ... In fact, even a system as $(H_2O)_3$ has so many possible variables in terms of the position of the constituent nuclei that it is not possible to do sufficient calculations to satisfy a statistical mechanician without using grotesque amounts of computer time»^[9].

In den letzten hundert Jahren überwog in der Chemie die Vorstellung, ein chemisches System werde durch die Angabe seiner molekularen Komponenten zutreffend beschrieben. Aber Chemie ist nicht nur die Wissenschaft von den Molekülen, sie ist auch die Wissenschaft von den Stoffen! Stoffe und Moleküle werden nicht durch dieselben Eigenschaften charakterisiert. Stoffe zum Beispiel können eine Temperatur aufweisen, einzelne Moleküle können das nicht. Offensichtlich gibt es neben dem molekularen Standpunkt noch einen oder mehrere andere. Was wissen wir von diesen Standpunkten und wer hat sie vertreten?

Bis 1908, dem Jahr der Bekehrung *Wilhelm Ostwalds* zum molekularen Standpunkt, war selbst die Existenz von Molekülen umstritten. Ob man reine Stoffe molekular charakterisieren kann, wurde bis etwa 1920 von den Koryphäen der Physikalischen Chemie wie *Wegscheider*, *Nernst*, von *Laar*, *Paneth*, *Wald* und anderen diskutiert. Dass man reine Stoffe *nicht* durch ihre molekulare Zusammensetzung beschreiben kann und soll, wird zum letzten Mal 1927 in dem (bemerkenswert guten) «Lehrbuch der Thermostatik» von *van der Waals* und *Kohnstamm* vertreten^[10]. Dort wird auch das Wasser-Beispiel ausführlich diskutiert. Danach setzt sich der molekulare Standpunkt fast allgemein durch. Für immer? Im Jahre 1949 schrieb *J. K. Senior* ein Manuskript, das fast alle Stereochemiker in der Schublade haben, aber keine Zeitschrift zu veröffentlichen wagte: «A non-geometric approach to stereochemistry»; in dieser Arbeit schlug er eine *Stereochemie ohne Moleküle auf rein thermodynamischer Grundlage* vor.

Erst in letzter Zeit beginnt sich das Verhältnis zwischen Molekülen und reinen Stoffen etwas zu klären. Den gemeinsamen Hintergrund liefert eine sogenannte Eichgruppe. In Systemen mit endlich vielen Freiheitsgraden reflektiert die Eichgruppe die Existenz von «Teilchen». In sehr grossen, thermodynamischen Systeme-

men führt sie zum Auftreten chemischer Potentiale für die verschiedenen Komponenten eines Stoffgemisches^[11].

Innerhalb der Quantentheorie sind beide Standpunkte möglich, der molekulare und der makroskopisch-substanzbezogene. Diese Standpunkte sind komplementär, widersprechen sich aber nicht. Es ist eine der grossen Möglichkeiten der Quantentheorie, dass sie innerhalb eines formalen Rahmens komplementäre Betrachtungsweisen gestattet. Je nach Kontext mag die eine Betrachtungsweise bequem, die andere unbequem sein, ohne dass dabei die Qualifikation «wahr» oder «falsch» am Platz wäre. (Eine Analogie – Koordinatensysteme: Cartesische Koordinaten und Kugelkoordinaten sind im wesentlichen gleichwertig. Trotzdem ist die Beschreibung eines Schuhkartons in Kugelkoordinaten eher umständlich, in cartesischen Koordinaten aber einfach. Für eine Christbaumkugel gilt dann eher das Umgekehrte.) Die molekulare Beschreibung der Materie ist mit der Quantenmechanik verträglich und – soviel wir wissen – empirisch richtig, aber sie beleuchtet nur einen Teil des Wesens der Materie. Wir brauchen immer mehrere, grundsätzlich verschiedene Beschreibungen und komplementäre Standpunkte, um die ganze Realität erkennbar werden zu lassen.

Dass es sich lohnen kann, den molekularen Standpunkt gelegentlich zu verlassen, zeigt die Entwicklung des Konzepts der *Fractale*, welches man heute bei der Diskussion katalytisch aktiver Oberflächen verwendet. Die traditionelle Geometrie liefert bekanntlich keine brauchbaren Hilfsmittel, um stark strukturierte Gebilde wie Küstenlinien, Flussläufe, Wolken, Blutgefässe oder Blitze (vgl. Fig. 3) zu beschreiben. Eine neue Beschreibung derartiger Objekte wird ermöglicht durch die Erfindung der *Fractale* (1977)^[12], das sind geometrische Objekte mit einer nicht ganzzahligen (Hausdorff-Besicovitch-) Dimension. Ein *Fractal* hat immer eine strikt grössere Dimension als die uns vertraute topologische Dimension. *Fractale* sind in *jedem* beliebig feinen Maßstab noch strukturiert (vgl. Fig. 4), was zu einer Selbstähnlichkeit unter Vergrösserung führt (und das ist mit dem molekularen Standpunkt unverträglich). Es ist nicht Absicht dieses Aufsatzes, das Konzept eines *fractalen* Objektes zu diskutieren. Einen Eindruck davon kann man sich verschaffen, wenn man versucht, eine naturwissenschaftlich sinnvolle Definition der «Länge der Küste von England» zu finden. Die Anwendungen der *Fractale* in den Naturwissenschaften schreiten stürmisch voran. In der Chemie werden *Fractale* verwendet, um der lange stagnierenden Erforschung der Heterogenkatalyse neue Impulse zu geben^[13].

Die Wahl einer Optik ist uns von der Quantentheorie nicht vorgeschrieben. Die theoretische Chemie sollte diese Freiheit schöpferisch ausnutzen. Ihre Aufgabe ist

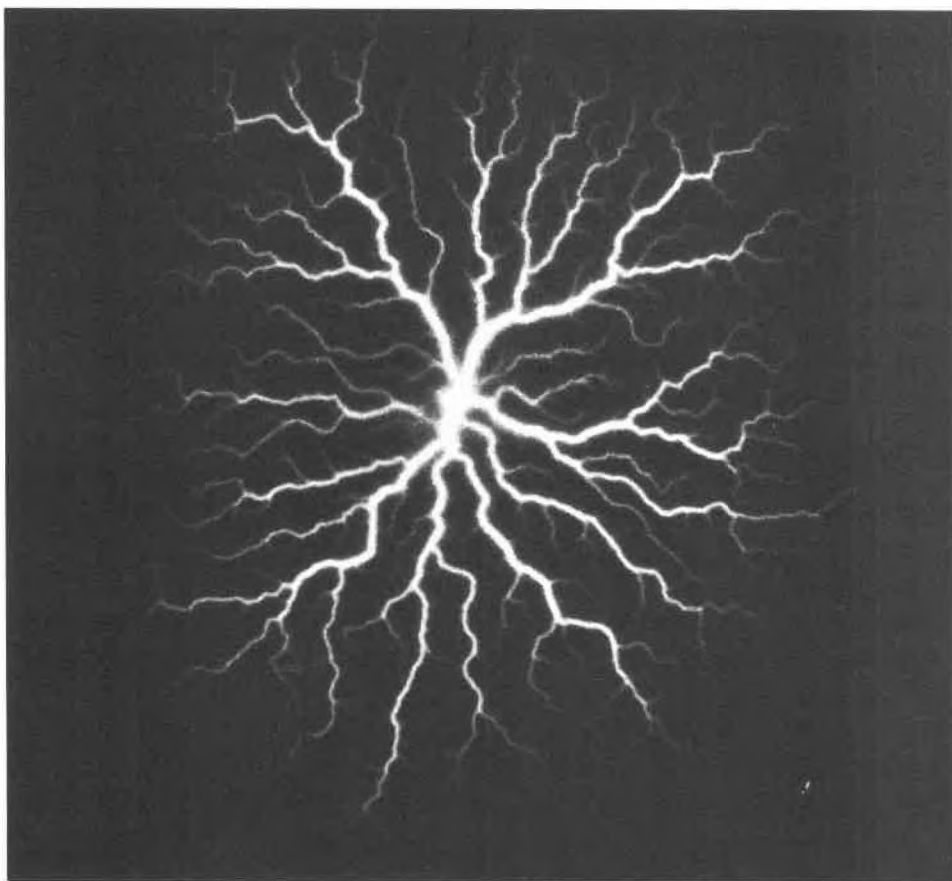


Fig. 3. Dielektrischer Durchbruch («Blitz»). – Dass die Linien nach innen dicker werden, ist ein optischer Artefakt (Quelle: H.J. Wiesmann, BBC-Forschungszentrum, Baden).

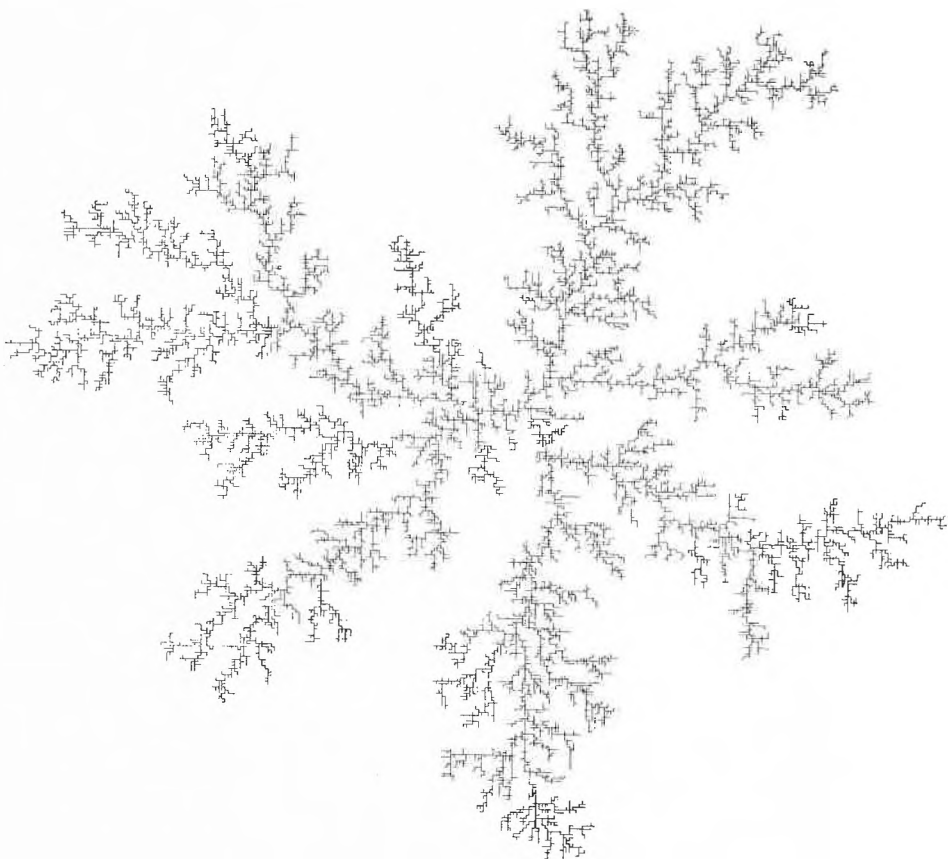


Fig. 4. Simulation eines dielektrischen Durchbruchs mit dem Computer unter Verwendung von *Fractalen* (Quelle: H.J. Wiesmann, BBC-Forschungszentrum, Baden).

es, die verschiedenen komplementären Gesichtspunkte zu entwickeln, die wechselseitigen Abhängigkeiten komplementärer Beschreibungen aufzuklären und neue Beschreibungen zu erfinden.

5. Schlussbemerkung

Die numerische Quantenchemie hat sich für die theoretische Chemie als ein Glücksfall erwiesen: Neben einer grossen Menge praktisch nützlicher Daten hat sie einige Beispiele zutage gefördert, in denen man Theorie und Experiment unter extremen Bedingungen vergleichen kann. In diesen Fällen hat sich eine geradezu phantastische Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment nachweisen lassen. Dass man, wenn nötig, derart genau rechnen kann, unterscheidet die theoretische Chemie von ähnlich strukturierten Nachbargebieten wie der Biologie, den Sozialwissenschaften und Teilen der Physik.

Zahlen aber sind nicht alles. Sie tragen erst dann zum Verständnis eines Phänomens bei, wenn wir zuvor dessen *qualitative* Seite verstanden haben. «Give us insight, not numbers», forderte einst der englische Quantenchemiker *Charles A. Coulson*. Viele offene Probleme weisen darauf hin, dass wir von einem allgemeinen Verständnis chemischer Phänomene noch weit entfernt sind. Die theoretische Chemie hat hierzu einen wichtigen Beitrag zu leisten, indem sie alternative Gesichtspunkte aufspürt und entwickelt.

Wie zügig wir auf diesem Wege vorwärts kommen, hängt nur wenig von den Mitteln ab, die der theoretischen Forschung zugewendet werden; es hängt vielmehr davon ab, dass jemand eine gute Idee hat, und das vor allem davon, wie gut wir den wissenschaftlichen Nachwuchs ausbilden. Nur wer mit den empirischen Tatsachen und der theoretischen Entwicklung in umfassender Weise vertraut ist, kann über das vorhandene Wissen frei verfügen, Analogien sehen und scheinbar Entferntes in Verbindung bringen. Ob die Heranbildung hochtrainierter Computer-Fachleute ein günstiger Weg dahin ist, wird sich weisen.

- [5] Eine Behandlung der philosophischen Probleme aus neuerer Sicht findet man in H. Primas: *Chemistry, Quantum Mechanics, and Reductionism, Lect. Notes Chem., Vol. 24*, Springer-Verlag, Berlin 1981.
- [6] Vgl. K. Lendi, *Chimia* 39 (1985), im Druck.
- [7] D. Eisenberg, W. Kauzmann: *The Structure and Properties of Water*, Clarendon Press, Oxford 1969.
- [8] J.C. Bailar, H.J. Emeléus, R. Nyholm, A.F. Trotman-Dickenson: *Comprehensive Inorganic Chemistry, Vol. 1*, Pergamon Press, Oxford 1973.
- [9] W.G. Richards «Ab initio Methods and the Study of Molecular Hydration», in F. Franks: *Water. A comprehensive Treatise, Vol. VI*, Plenum Press, New York 1979.
- [10] J.D. van der Waals: *Lehrbuch der Thermostatik*, bearbeitet von P. Kohnstamm, Ambrosius Barth, Leipzig 1927.
- [11] U. Müller-Herold, *Lett. Math. Phys.* 4 (1980) 45; *ibid.* 8 (1984) 127; *Fortschr. Phys.* 30 (1982) 1.
- [12] B.B. Mandelbrot: *The Fractal Geometry of Nature*, Freeman, San Francisco 1982.
- [13] P. Pfeifer, *Chimia* 39 (1985), im Druck.